

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
7. Dezember 2000 (07.12.2000)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 00/73783 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: G01N 31/22

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/04967

(22) Internationales Anmeldedatum:
31. Mai 2000 (31.05.2000)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
199 25 120.7 1. Juni 1999 (01.06.1999) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): INTERMEDICAL S.A.H. [LU/LU]; 13, rue Aldrin-
gen, Luxembourg (LU).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MAIER, Georg

[DE/DE]: Satteltogener Strasse 2, D-93057 Regens-
burg (DE). BROTSACK, Raimund [DE/DE]; Sil-
berne-Fisch-Gasse 15, D-93047 Regensburg (DE).
NUSKO, Robert [DE/DE]; Rauberstrasse 37, D-93053
Regensburg (DE).

(74) Anwalt: KÖSTER, Hajo; Propindus Jaeger und Köster,
Pippinplatz 4a, D-82131 Gauting (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AL, AU, BR, CA, JP, LT,
LV, MK, MX, NO, NZ, PL, RO, SI, US.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE).

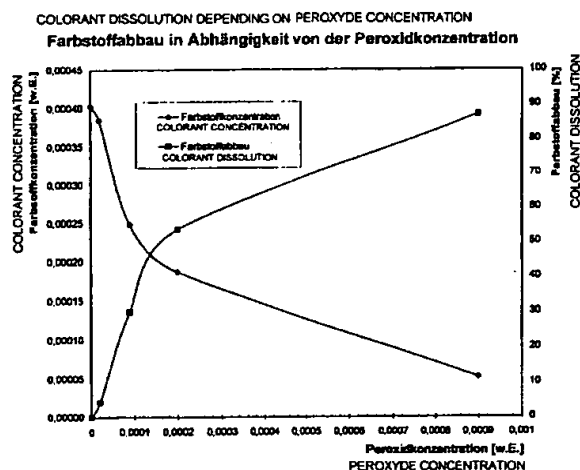
Veröffentlicht:

— Mit internationalem Recherchenbericht.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD, COMPOSITION AND TESTING DEVICE FOR THE QUALITATIVE AND QUANTITATIVE DETER-
MINATION OF PEROXIDES, IN PARTICULAR, HYDROGEN PEROXIDE

(54) Bezeichnung: VERFAHREN, ZUSAMMENSETZUNG UND TESTVORRICHTUNG ZUR QUALITATIVEN UND QUAN-
TITATIVEN BESTIMMUNG VON PEROXIDEN, INSBESONDERE WASSERSTOFFPEROXID



(57) Abstract: The invention relates to a method, composition and a testing device for the qualitative and quantitative determination of peroxides, in particular, hydrogen peroxide in gases and liquids, using an analytical reaction which consists of two stages. In the first stage, hydrogen peroxide or another peroxide induce a reaction, in which a titanium or iron compound is converted into a reaction product. In the second stage, a dye is subjected to a dye degradation reaction by the reaction product which resulted from the first stage. According to the invention, it is possible not only to determine, in particular, hydrogen peroxide in the liquid phase, but also in the gaseous phase

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 00/73783 A1



— Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen.

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(57) Zusammenfassung: Bereitgestellt wird ein Verfahren, eine Zusammensetzung und eine Testvorrichtung zur qualitativen und quantitativen Bestimmung von Peroxiden, insbesondere Wasserstoffperoxid, in Gasen und Flüssigkeiten mittels einer aus zwei Stufen aufgebauten Nachweisreaktion. Dabei wird in der ersten Stufe durch Wasserstoffperoxid oder ein anderes Peroxid eine Reaktion induziert, bei der eine Titan- oder Eisen-Verbindung zu einem Reaktionsprodukt umgesetzt wird. In der zweiten Stufe wird ein Farbstoff durch das in der ersten Stufe entstandene Reaktionsprodukt einer Farbstoffabbaureaktion unterworfen. Erfindungsgemäss ist es möglich, insbesondere Wasserstoffperoxid nicht nur in der flüssigen Phase, sondern auch in der Gasphase zu bestimmen.

VERFAHREN, ZUSAMMENSETZUNG UND TESTVORRICHTUNG ZUR QUALITATIVEN UND QUANTITATIVEN BESTIMMUNG VON PEROXIDEN, INSBESONDERE WASSERSTOFFPEROXID

BESCHREIBUNG

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren, eine Zusammensetzung und eine Testvorrichtung zur qualitativen und quantitativen Bestimmung von Peroxiden, insbesondere Wasserstoffperoxid, in Gasen und Flüssigkeiten mittels einer aus zwei Stufen aufgebauten Nachweisreaktion.

- 10 Zum Nachweis von Wasserstoffperoxid bedient man sich häufig einer Farbreaktion, um chemisch-biologische Prozesse, wie beispielsweise den Glukoseabbau im Blut usw., verfolgen zu können. Dabei bringt man hauptsächlich enzymatische Reaktionen zur Anwendung. Zahlreiche Druckschriften befassen sich mit dabei einsetzbaren Reaktionsindikatoren, die man in 1-Komponenten oder 2-Komponenten-Reaktionsindikatoren unterteilen kann.

- Mit den 1-Komponenten-Reaktionsindikatoren befassen sich beispielsweise die US 3630847, die DE-A1 36 25 852 (US 4800169) und DE-A1 24 60 903 (US 4385114). 2-Komponenten-Reaktionsindikatoren sind
20 beispielsweise beschrieben in US 3979262 und US 4492754.

- Die US 4855228 lehrt einen anderen Weg. Dort werden Farbreaktionen beschrieben, die auf der Basis von Redox-Indikatoren arbeiten. Dabei wird eine große Anzahl von Azofarbstoffen eingesetzt, die durch Wasserstoffperoxid oxidierbar sind und die bei der Oxidation eine Farbveränderung zeigen.

Ferner ist auch ein anerkanntes analytisches Verfahren zur Bestimmung von Wasserstoffperoxid und seinen Addukten in wässrigen Systemen bekannt, bei dem Titanyl-Ionen photometrisch bestimmt werden. Dieses

Verfahren hat Niederschlag in einer DIN-Norm gefunden (DIN 38409-H15). Wasserstoffperoxid bildet dabei mit Titanyl-Ionen einen von der Peroxidkonzentration abhängigen gelbgefärbten Peroxokomplex. Diese Reaktion wird auch zum qualitativen Nachweis von Wasserstoffperoxid
5 genutzt.

Den bisher bekannten Verfahren und Methoden ist der Nachteil gemeinsam, daß sie auf die Bestimmung von Wasserstoffperoxid in wässrigen bzw. flüssigen Systemen beschränkt sind. Die bekannten, enzymatisch katalysierten Reaktionen sind zwar meist selektiv auf Wasserstoffperoxid oder Peroxide, doch mangelt es ihnen an Temperaturbeständigkeit, Lagerstabilität und Unempfindlichkeit gegenüber Störeinflüssen. Die auf Redox-Indikatoren basierenden Nachweissysteme sind nicht selektiv auf Wasserstoffperoxid bzw. Peroxide. Bei dem beschriebenen DIN-Verfahren entsteht ein gelber Komplex, der weder zeit-
10 noch licht- noch temperaturstabil ist, so daß das Ergebnis der Umsetzung nicht direkt dokumentierbar ist.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, einen verbesserten Weg aufzuzeigen, mit dem Peroxide und insbesondere Wasserstoffperoxid nicht nur in Flüssigkeiten, sondern auch in Gasen detektiert und/oder quantitativ
20 bestimmt werden können.

Gelöst wird diese Aufgabe durch die Lehre der Ansprüche.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es möglich, Wasserstoffperoxid oder andere Peroxide und deren Abbauprodukte selektiv zu detektieren und/oder quantitativ zu bestimmen. Die Bestimmung ist dabei
25 in einem weiten Temperaturbereich möglich, wobei das Ergebnis der Reaktion dokumentierbar ist.

Insbesondere kann die Detektion/Bestimmung von Wasserstoffperoxid auch in der Gasphase erfolgen. Erfindungsgemäß ist es insbesondere möglich, Wasserstoffperoxiddampf zu detektieren/bestimmen. Dies

bedeutet einen wesentlichen Vorteil gegenüber den aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren.

Das erfindungsgemäße Verfahren basiert auf einer aus zwei Stufen bestehenden bzw. aufgebauten Nachweisreaktion. Die erste Stufe bzw. die
5 Primärreaktion wird durch Wasserstoffperoxid oder andere Peroxide induziert. Als reaktive Komponente bringt man dabei eine insbesondere anorganische Titan-Verbindung oder eine insbesondere anorganische Eisen-Verbindung zur Anwendung. Als bevorzugte Eisen-Verbindung setzt man eine Eisen(II)-Verbindung und insbesondere Ammonium(II)-
10 sulfat Hexahydrat ein. Als bevorzugte Titan-Verbindung setzt man eine Titan(IV)-Verbindung und insbesondere Titan(IV)oxidsulfat-Schwefelsäure-Komplexhydrat ein.

In der ersten Stufe entstehen somit ein oder mehrere Reaktionsprodukte, von denen mindestens eines dann in der zweiten Stufe bzw. in
15 der Sekundärreaktion eine Farbstoffabbaureaktion induziert, die insbesondere eindeutig und irreversibel ist. Diese Farbstoffabbaureaktion kann dazu führen, daß die ursprüngliche Farbe verschwindet oder sich ändert. In der zweiten Stufe können im übrigen auch mehr als ein Farbstoff vorhanden sein, der einer Farbstoffabbaureaktion unterliegt. Zudem
20 können auch weitere Farbstoffe und Pigmente vorhanden sein, die an der Sekundärreaktion nicht teilnehmen.

Als Komponente der Sekundärreaktion setzt man vorzugsweise einen Farbstoff aus der Gruppe der Chinoidfarbstoffe, insbesondere bevorzugt Toluidinblau, Methylenblau, Toluidinrot, Nilblau A oder Rhodamin GG
25 ein. Ferner setzt man vorzugsweise einen Farbstoff aus der Gruppe der Azofarbstoffe ein, insbesondere bevorzugt Trypanblau, Calconcarbonsäure und Methylrot.

Die Selektivität des erfindungsgemäßen Verfahrens auf Wasserstoffperoxid oder Peroxide kann man vorzugsweise dadurch erreichen, daß

man die Primärreaktion und die Sekundärreaktion derart aufeinander abstellt, daß die gewünschte Selektivität gegeben ist.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist vielseitig anwendbar und auf vielen Gebieten einsetzbar, beispielsweise als Sterilisationsindikator, in einem
5 analytischen Testkit zum qualitativen Nachweis in Wässern und Chemikalien und als Küvettentest zur quantitativen Bestimmung in Wässern.

Gegenstand der Erfindung ist auch eine Zusammensetzung zur qualitativen und quantitativen Bestimmung von Peroxiden, insbesondere Wasserstoffperoxiden, in Gasen und Flüssigkeiten. Diese Zusammensetzung
10 kann sowohl zur qualitativen als auch zur quantitativen Bestimmung und auch zu einer Kombination aus beidem dienen, je nachdem, wie dies gewünscht wird.

Diese Zusammensetzung enthält die oben beschriebenen und auch die weiter unten beschriebenen Komponenten für die Primärreaktion und die
15 Sekundärreaktion und somit die im Rahmen der vorliegenden Unterlagen beschriebenen Titan- oder Eisen-Verbindung und die Farbstoffe.

Es ist auch möglich, diese Zusammensetzung derart zu formulieren, daß die Komponenten für die Primärreaktion getrennt sind von den Komponenten der Sekundärreaktion. Diese Bestandteile werden dann zum
20 geeigneten Zeitpunkt miteinander vereinigt, beispielsweise kurz vor der Durchführung eines Nachweises von Peroxiden.

Zweckmäßigerweise vermengt man dabei die erfindungsgemäße Zusammensetzung mit den Bestandteilen, aus denen man eine übliche organische und/oder anorganische Matrix herstellen kann. Bei einer derartigen Matrix handelt es sich vorzugsweise um eine Druckmatrix oder
25 eine Indikatortinte. Für die Herstellung einer derartigen Druckmatrix oder Indikatortinte kann man übliche, dafür einsetzbare Ausgangskomponenten einsetzen. Dazu zählen übliche Zusatzstoffe, Verdünnern, Lösungsmittel und Druckhilfsmittel. Dazu zählen ferner auch Verzöger-

rungsmittel, Mattierungsmittel usw. So kann man beispielsweise eine Siebdruckfarb bzw. ein Siebdruckhilfsmittel mit der Bezeichnung Thermo-Jet der Firma Pröll als Druckhilfsmittel bzw. zur Herstellung der Druckmatrix bzw. Indikatortinte zur Anwendung bringen. Es handelt sich
5 dabei um eine Lösung von Polyacrylatharzen und Vinylchloridcopolymerisaten in organischen Lösungsmitteln.

Vorzugsweise können in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung, die eine Druckmatrix bzw. Druckfarbe oder Indikatortinte darstellt, folgende Einzelkomponenten in den nachstehenden Mengen eingesetzt werden:

10 1-30 Gew.-% Titanoxidsulfat-Schwefelsäure-Komplexhydrat
0,01-10 Gew.-% Toluidinblau
0,5-20 Gew.-% Ammoniumeisen(II)-sulfat-hexahydrat
0,01-10 Gew.-% Indanthren Gelb 4GF
0-40 Gew.-% Verdünner 2090 der Pröll GmbH
15 0-95 Gew.-% Druckhilfsmittel Thermojet der Pröll GmbH
0-20 Gew.-% Druckhilfsmittel Härter PURZK 2.

Die Gewichtsprozentangaben beziehen sich dabei auf das Gesamtgewicht der fertigen Zusammensetzung.

Gegenstand der Erfindung ist auch eine Testvorrichtung zur qualitativen
20 und/oder quantitativen Bestimmung von Peroxiden, insbesondere Wasserstoffperoxid, in Gasen und Flüssigkeiten. Bei dieser Testvorrichtung handelt es sich vorzugsweise um einen Teststreifen. Die Erfindung wird nachstehend unter Bezug auf diesen Teststreifen näher erläutert.

Der Teststreifen weist ein Substrat auf, bei dem es sich um ein übliches
25 Substrat für derartige Teststreifen handelt. Vorzugsweise werden je nach Anwendungsbereich Polyester-, PE- und PP-Folien bzw. unbeschichtete und beschichtete Papiere eingesetzt.

Auf dieses Substrat wird eine erfindungsgemäße Zusammensetzung in Form einer Druckmatrix aufgedruckt. Als entsprechende Grundlage für

die erfindungsgemäße Zusammensetzung und somit auch für den Teststreifen kann eine fertige Siebdruckfarbe Anwendung finden. Es können jedoch auch andere Druckmatrices zur Anwendung gelangen. Diese Druckmatrix wird vorzugsweise mittels eines Siebdruckverfahrens auf
5 das Substrat aufgebracht. Nachdem die Substratmatrix bzw. die Indikator-
tinte auf das Substrat bzw. Trägermaterial gedruckt worden ist, wird für Anwendungen im klinischen Bereich vorzugsweise eine Klarlack-
schicht zum Schutz auf die Zusammensetzung appliziert.

Bei der Auswahl der Druckmatrix ist darauf zu achten, daß der Zugang
10 der Peroxide und des Wasserstoffperoxids zu den reaktiven Komponenten nicht behindert wird. Es können auch Feuchthaltemittel hinzugegeben werden, beispielsweise D(-)-Sorbit oder Magnesiumchlorid.

Die erfindungsgemäßen Gegenstände werden anhand der folgenden, bevorzugte Ausführungsformen erläuternden Beispiele näher beschrieben.
15

Beispiel 1:

Quantitative Bestimmung von Wasserstoffperoxid in wässrigen Systemen:

Als Reaktionslösungen werden vorbereitet:

- 20 1. 0,005 Gew.-% Toluidinblau (Fluka AG No. 52040) in 1 M Schwefelsäurelösung
2. 0,05 Gew.-% Titanoxidsulfat-Schwefelsäure-Komplexhydrat (Aldrich Chem. No. 33,398-0) in 1 M Schwefelsäurelösung

Zur Bestimmung der Wasserstoffperoxid Konzentration im Konzentrationsbereich zwischen 1-10 mg/l werden 5 ml der Reaktionslösung 1 mit 1
25 ml der Reaktionslösung 2 zu einer Nachweiszusammensetzung vermischt und mit 0,2 ml einer wasserstoffperoxidhaltigen Probe

versetzt. Nach einer Wartezeit von 30 min bei 75 °C wird die Lösung photometrisch bei 633 nm gemessen.

Beispiel 2:

Qualitative Bestimmung von Wasserstoffperoxid in wässrigen Systemen:

5 Als Reaktionslösungen werden vorbereitet:

1. 4 Gew.-% Ammoniumeisen(II)-sulfat Hexahydrat (Fluka AG No. 09721) in Wasser
2. 0,08 Gew.-% Methylenblau (Fluka AG No. 66720) in Wasser

10 Zur Herstellung des Nachweiszusammensetzung werden die Reaktionslösungen 1 und 2 im Verhältnis 20:1 gemischt. Eine auf Wasserstoffperoxid zu untersuchende Lösung wird ca. 1:1 mit der Nachweiszusammensetzung gemischt. Die Farbänderung von Blau nach Orange bzw. Braun zeigt eine Wasserstoffperoxid-Konzentration von über 0,01 % im Analyten an.

Beispiel 3:

Herstellung eines Teststreifens zur quantitativen und/oder qualitativen Bestimmung von Wasserstoffperoxid in der Gasphase:

Zur Herstellung einer Zusammensetzung zur quantitativen und/oder qualitativen Bestimmung von Wasserstoffperoxid werden die folgenden Reagenzien miteinander vermischt:

11,7 Gew.-%	Titanoxidsulfat-Schwefelsäure-Komplexhydrat (Aldrich Chem. Co. 33,398-0)
0,2 Gew.-%	Toluidinblau (Fluka AG No. 52040)
10 26,8 Gew.-%	Verzögerer V6604 (Pröll GmbH; Lösemittelgemisch)
58,4 Gew.-%	Druckhilfsmittel Thermojet (Pröll GmbH)
<u>2,4 Gew.-%</u>	Kieselsäure
100	

Diese Zusammensetzung, die eine Art Indikatortinte darstellt, wird mittels Siebdruck auf einen Teststreifen gedruckt.

Exponiert man einen derartigen Teststreifen einer Wasserstoffperoxid-Konzentration von 6 mg/l in der Gasphase, so verändert der Teststreifen seine Farbe im Laufe der Zeit von Blau über Grün nach Gelb. Damit ist der Teststreifen zeitintegrierend.

Im Fall gegebener Expositionszeit von 30 min zeigt der Teststreifen eine Variation der Wasserstoffperoxid-Konzentration im Bereich 1-10 mg/l durch Veränderung der Farbe von Blau über Grün nach Gelb an. Zur quantitativen Bestimmung ist diese Farbänderung reflektometrisch bestimmbar.

Beispiel 4:

Herstellung eines Teststreifens zur quantitativen und/oder qualitativen Bestimmung von Wasserstoffperoxid in der Gasphase:

Man stellt wie im Beispiel 3 beschrieben einen Teststreifen her, wobei
5 folgende Reagenzien verwendet werden:

8	Gew.-%	Ammoniumeisen(II)-sulfat Hexahydrat (Fluka AG No. 09721)
1	Gew.-%	Toluidinblau (Fluka AG No. 52040)
16	Gew.-%	Verdünner 2090 (Pröll GmbH)
10	68 Gew.-%	Druckhilfsmittel Thermojet (Pröll GmbH)
7	<u>Gew.-%</u>	Druckhilfsmittel PURZK 2 (Pröll GmbH; Isocyanat)
100		

Exponiert man einen derartigen Teststreifen einer Wasserstoffperoxid-Konzentration von 6 mg/l in der Gasphase, so verändert der Teststreifen
15 seine Farbe im Laufe der Zeit von Blau über Grün nach Braun. Damit ist der Teststreifen zeitintegrierend.

Im Falle gegebener Expositionszeit von 30 min zeigt der Teststreifen eine Variation der Wasserstoffperoxid-Konzentration im Bereich von 1-10 mg/l durch Veränderung der Farbe von Blau über Grün nach Braun
20 an. Zur quantitativen Bestimmung ist diese Farbänderung reflektometrisch bestimmbar.

Beispiel 5:**Herstellung eines Teststreifens zur quantitativen und/oder qualitativen Bestimmung von Wasserstoffperoxid in der Gasphase**

Man stellt wie im Beispiel 3 beschrieben einen Teststreifen her, wobei

5 folgende Reagenzien verwendet werden:

11,7	Gew.-%	Titanoxidsulfat-Schwefelsäure-Komplexhydrat
0,08	Gew.-%	Toluidinblau
0,12	Gew.-%	Indanthren Gelb (BASF)
26,8	Gew.-%	Verzögerer V6604 (Pröll GmbH; Lösemittelgemisch)
10 58,4	Gew.-%	Druckhilfsmittel Thermojet (Pröll GmbH)
2,9	Gew.-%	Kieselsäure
100		

Exponiert man einen derartigen Teststreifen einer Wasserstoffperoxid-Konzentration von 6 mg/l in der Gasphase, so verändert der Teststreifen
15 seine Farbe im Laufe der Zeit von Grün nach Gelb. Damit ist der Teststreifen zeitintegrierend.

Im Falle gegebener Expositionszeit von 30 min zeigt der Teststreifen eine Variation der Wasserstoffperoxid-Konzentration im Bereich von 1-10 mg/l durch Veränderung der Farbe von Grün nach Gelb an.

20 **Beispiel 6:**

Farbstoffabbaureaktion in Abhängigkeit von der Peroxid-Konzentration und der Zeit:

Für die im Beispiel 1 beschriebene Zusammensetzung ist in der Fig. 1 der Farbstoffabbau in Abhängigkeit von der Peroxid-Konzentration und
25 in der Fig. 2 die Zeit- und Temperaturabhängigkeit des Farbstoffabbaus graphisch wiedergegeben.

Wie die Fig. 1 zeigt, ist der Peroxid-induzierte Farbstoffabbau bei konstanter Temperatur und bei konstanter Expositionszeit eine Funktion der vorhandenen Peroxid-Konzentration. Damit ist diese Farbstoffabbaureaktionsanzeige von Unterschreitungen einer Soll-Peroxid-Konzentration geeignet.

Neben dem dargestellten Abbau einer blauen Farbe kommt es zum Aufbau einer gelben Farbe, so daß insgesamt ein Farbumschlag von blau über grün nach gelb beobachtet wird.

Wie die Fig. 2 zeigt, ist die Farbstoffabbaureaktion ferner zeitabhängig. In dieser Fig. 2 ist die Zeit- und Temperaturabhängigkeit der Farbstoffreaktion graphisch dargestellt. Der Farbstoffabbau ist daher ein Maß für die Peroxid-Expositionszeit. Bei konstanter Peroxid-Expositionszeit ist die Farbstoffabbaureaktion temperaturabhängig. Der Farbstoffabbau ist somit ein Maß für die Temperatur. Folglich ist die Farbstoffabbaureaktionsanzeige von Unterschreitungen einer Soll-Expositionszeit und einer Soll-Expositionstemperatur einsetzbar.

Setzt man der erfindungsgemäßen Zusammensetzung einen weiteren Farbstoff zu, der nicht abgebaut werden kann, so behält die Reaktionszone des erfindungsgemäßen Teststreifens jene Farbe des zugesetzten, nicht-abbaubaren Farbstoffes, die sich von der Ausgangsfarbe unterscheidet. Anstelle eines Farbstoffes kann dabei auch ein Pigment zum Einsatz gelangen. Dadurch kann jede beliebige Ausgangsfarbe und Endfarbe realisiert werden, man vergleiche Beispiel 5.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur qualitativen und quantitativen Bestimmung von Peroxiden, insbesondere Wasserstoffperoxid, in Gasen und Flüssigkeiten mittels einer aus zwei Stufen aufgebauten Nachweisreaktion,
5 dadurch gekennzeichnet,
 daß in der ersten Stufe Wasserstoffperoxid oder ein anderes Peroxid mit einer Titan- oder Eisen-Verbindung zu einem Reaktionsprodukt umgesetzt wird und dieses Reaktionsprodukt in der
10 zweite Stufe eine Abbaureaktion mit einem Farbstoff eingeht.
2. Verfahren nach Anspruch 1,
 dadurch gekennzeichnet,
 daß eine anorganische Titan(IV)-Verbindung und insbesondere Titan(IV)oxidsulfat-Schwefelsäure-Komplexhydrat als Titan-Verbindung,
15 eine anorganische Eisen(II)-Verbindung und insbesondere Ammoniumeisen(II)sulfat-Hexahydrat als Eisen-Verbindung und als Farbstoff für die Farbabbaureaktion einen Chinoidfarbstoff oder einen Azofarbstoff oder eine Mischung aus zwei oder mehr Farbstoffen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus
20 Chinoidfarbstoffen und Azofarbstoffen eingesetzt werden.
3. Verfahren nach Anspruch 2,
 dadurch gekennzeichnet,
 daß Toluidinblau, Methylenblau, Toluidinrot, Nilblau A oder Rhodamin GG als Chinoidfarbstoff und Trypanblau, Calconcarbonsäure
25 oder Methylrot als Azofarbstoff eingesetzt werden.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
 dadurch gekennzeichnet,
 daß die Komponenten der ersten und zweiten Stufe in eine organi-

sche und/oder anorganische Matrix zur Herstellung einer trockenen Reaktionszone eingebettet sind.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
5 daß es zur Detektion/Bestimmung von Wasserstoffperoxid einschließlich Wasserstoffperoxiddampf in Sterilisations-einrichtungen eingesetzt wird.
6. Zusammensetzung zur qualitativen und quantitativen Bestimmung von Peroxiden, insbesondere Wasserstoffperoxid, in Gasen und
10 Flüssigkeiten,
dadurch gekennzeichnet,
daß sie eine Titan- oder Eisen-Verbindung, die in einer ersten Stufe mit Wasserstoffperoxid oder einem anderen Peroxid zu einem Reaktionsprodukt reagiert, und einen Farbstoff enthält, der in einer
15 zweiten Stufe mit diesem Reaktionsprodukt eine Abbaureaktion eingeht.
7. Zusammensetzung nach Anspruch 6,
dadurch gekennzeichnet,
daß sie eine anorganische Titan(IV)-Verbindung und insbesondere
20 Titan(IV)oxidsulfat-Schwefelssäure-Komplexhydrat als Titan-Verbindung, eine anorganische Eisen(II)-Verbindung und insbesondere Ammoniumeisen(II)sulfat-Hexahydrat als Eisen-Verbindung und als Farbstoff für die Farbabbaureaktion einen
Chinoidfarbstoff oder einen Azofarbstoff und insbesondere einen im
25 Anspruch 3 beschriebenen Chinoid- oder Azofarbstoff oder eine Mischung aus zwei oder mehr Farbstoffen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus derartigen Chinoid- und Azofarbstoffen
enthält
8. Zusammensetzung nach Anspruch 6 oder 7,
30 dadurch gekennzeichnet,

sie in einer organischen und/oder anorganischen Matrix, die insbesondere zur Herstellung einer trockenen Reaktionszone dienen kann, einverleibt ist.

9. Zusammensetzung nach Anspruch 8
- 5 dadurch gekennzeichnet,
daß es sich bei der Matrix um eine Druckmatrix oder Indikatortinte handelt und daß sie ein(en) zur Herstellung einer derartigen Matrix oder Indikatortinte üblichen Zusatzstoff, Verdünner, Lösemittel oder Druckhilfsmittel oder einer Mischung aus einem oder mehreren
- 10 dieser üblichen Zusatzstoffe, Verdünner, Lösemittel oder Druckhilfsmittel enthält.
10. Testvorrichtung, insbesondere Teststreifen, zur qualitativen und quantitativen Bestimmung von Peroxiden, insbesondere Wasserstoffperoxid, in Gasen und Flüssigkeiten mittels einer aus zwei
- 15 Stufen aufgebauten Nachweisreaktion mit einem Substrat aus einer Kunststofffolie oder einem beschichteten oder unbeschichtetem Papier,
dadurch gekennzeichnet,
daß eine Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 6 bis 8 auf
- 20 das Substrat aufgedruckt ist und insbesondere mit einer Klarlackschicht bedeckt ist.

Farbstoffabbau in Abhängigkeit von der Peroxidkonzentration

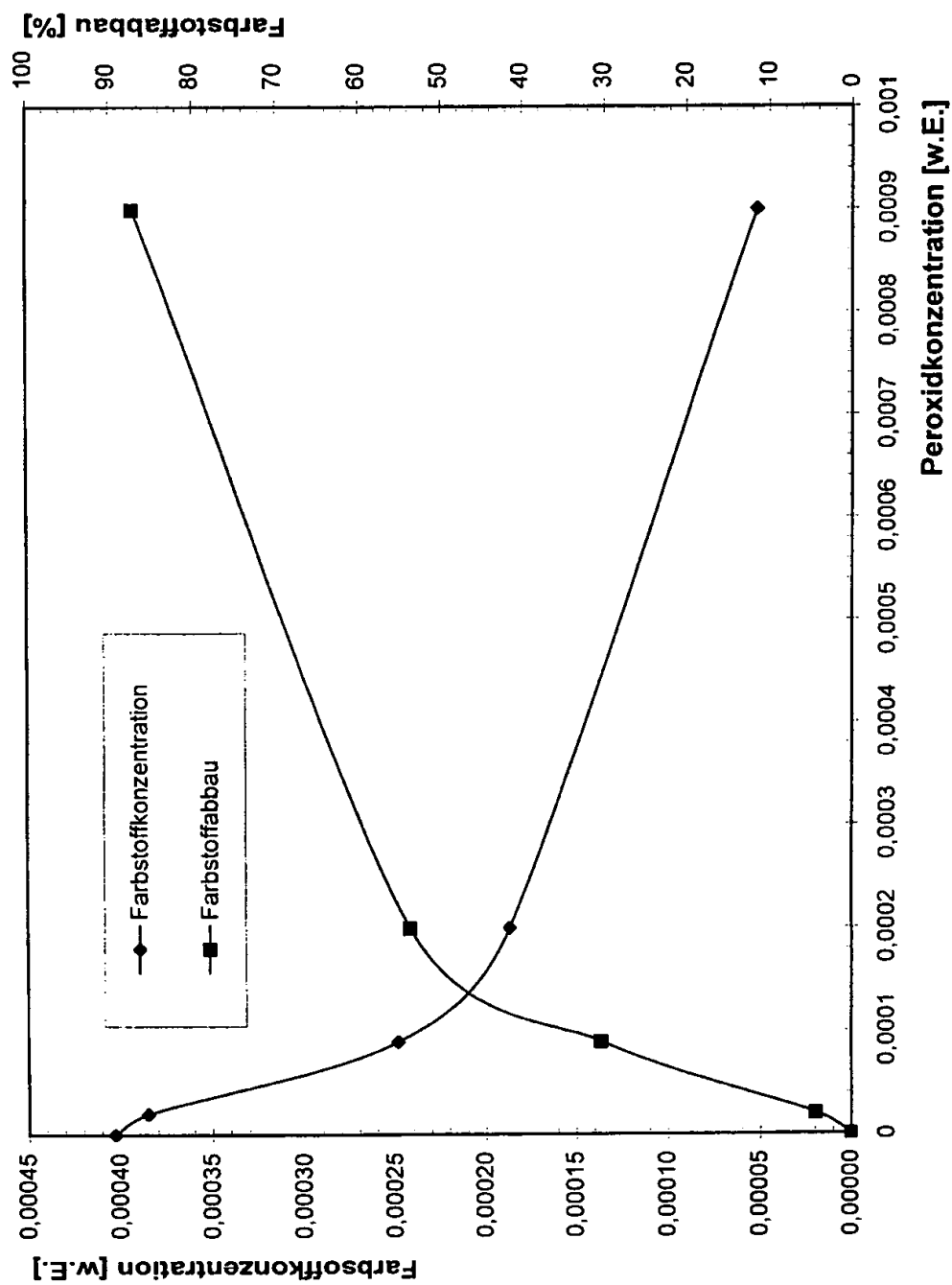
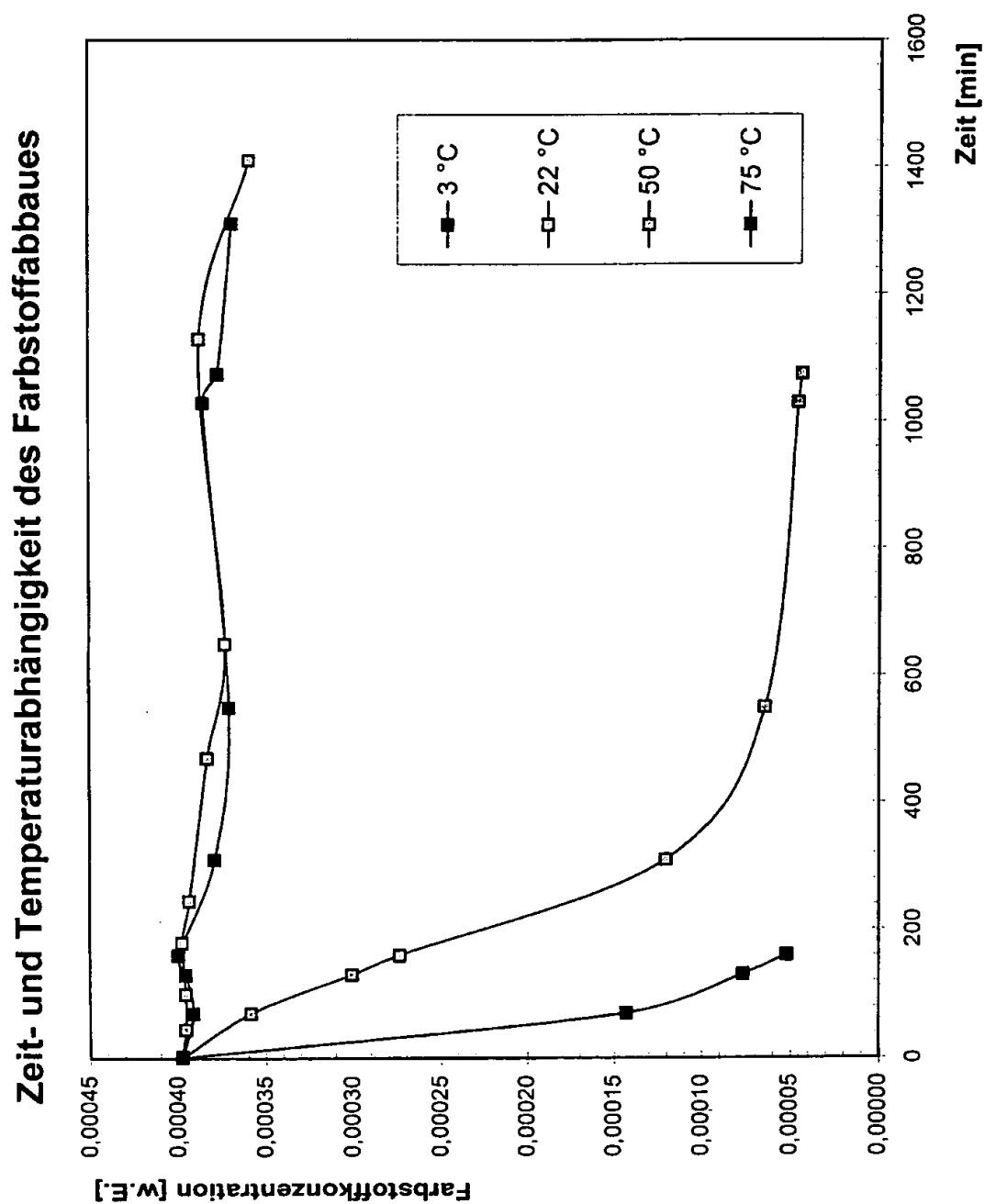


Fig. 1

Fig. 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 00/04967

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 G01N31/22

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 G01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	US 4 295 853 A (KASAHARA S ET AL) 20 October 1981 (1981-10-20) column 4, line 56 -column 7, line 58 column 10, line 52 -column 12, line 30; examples 61,62; tables 1,2,5 ---	1,2,6,7 3
X Y A	EP 0 744 619 A (BAYER) 27 November 1996 (1996-11-27) page 4, line 44 -page 5, line 14; examples 1,4; table 6 --- -/--	1,4,6,8 5,9,10 2

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 September 2000

Date of mailing of the international search report

11/10/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Johnson, K

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l 'onal Application No

PCT/EP 00/04967

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 014, no. 114 (P-1015), 2 March 1990 (1990-03-02) & JP 01 312459 A (SNOW BRAND MILK PROD CO LTD), 18 December 1989 (1989-12-18)	5
A	abstract ---	1,2,6,7
Y	EP 0 317 070 A (ENZYMATICS) 24 May 1989 (1989-05-24)	9,10
A	page 9, line 30 -page 10, line 13 page 10, line 57 -page 12, line 12 page 12, line 46 -page 13, line 18 page 14, line 18 - line 39 ---	1,2,4, 6-8
A	US 3 873 587 A (ROSENTHAL R ET AL) 25 March 1975 (1975-03-25) column 1, line 6 - line 50 column 2, line 36 -column 4, line 20; example VIII -----	1,2,4, 6-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/04967

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4295853 A	20-10-1981	JP 55023401 A	19-02-1980
		JP 54092391 A	21-07-1979
		DE 2856487 A	12-07-1979
		FR 2413660 A	27-07-1979
EP 0744619 A	27-11-1996	US 5702955 A	30-12-1997
		AU 673793 A	21-11-1996
		CA 2177048 A	23-11-1996
		DE 69600473 D	03-09-1998
		DE 69600473 T	03-12-1998
		ES 2118657 T	16-09-1998
		JP 8320314 A	03-12-1996
JP 01312459 A	18-12-1989	NONE	
EP 0317070 A	24-05-1989	JP 1206238 A	18-08-1989
US 3873587 A	25-03-1975	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/04967

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 G01N31/22

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 G01N

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X A	US 4 295 853 A (KASAHARA S ET AL) 20. Oktober 1981 (1981-10-20) Spalte 4, Zeile 56 -Spalte 7, Zeile 58 Spalte 10, Zeile 52 -Spalte 12, Zeile 30; Beispiele 61,62; Tabellen 1,2,5 ---	1,2,6,7 3
X Y A	EP 0 744 619 A (BAYER) 27. November 1996 (1996-11-27) Seite 4, Zeile 44 -Seite 5, Zeile 14; Beispiele 1,4; Tabelle 6 --- -/--	1,4,6,8 5,9,10 2



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

29. September 2000

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

11/10/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3018

Bevollmächtigter Bediensteter

Johnson, K

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. Aktenzeichen

PCT/EP 00/04967

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 014, no. 114 (P-1015), 2. März 1990 (1990-03-02) & JP 01 312459 A (SNOW BRAND MILK PROD CO LTD), 18. Dezember 1989 (1989-12-18)	5
A	Zusammenfassung	1,2,6,7
Y	EP 0 317 070 A (ENZYMATICS) 24. Mai 1989 (1989-05-24)	9,10
A	Seite 9, Zeile 30 -Seite 10, Zeile 13 Seite 10, Zeile 57 -Seite 12, Zeile 12 Seite 12, Zeile 46 -Seite 13, Zeile 18 Seite 14, Zeile 18 - Zeile 39	1,2,4, 6-8
A	US 3 873 587 A (ROSENTHAL R ET AL) 25. März 1975 (1975-03-25) Spalte 1, Zeile 6 - Zeile 50 Spalte 2, Zeile 36 -Spalte 4, Zeile 20; Beispiel VIII	1,2,4, 6-8

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/04967

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4295853 A	20-10-1981	JP 55023401 A	19-02-1980
		JP 54092391 A	21-07-1979
		DE 2856487 A	12-07-1979
		FR 2413660 A	27-07-1979
EP 0744619 A	27-11-1996	US 5702955 A	30-12-1997
		AU 673793 A	21-11-1996
		CA 2177048 A	23-11-1996
		DE 69600473 D	03-09-1998
		DE 69600473 T	03-12-1998
		ES 2118657 T	16-09-1998
		JP 8320314 A	03-12-1996
JP 01312459 A	18-12-1989	KEINE	
EP 0317070 A	24-05-1989	JP 1206238 A	18-08-1989
US 3873587 A	25-03-1975	KEINE	